

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-204650

(P2002-204650A)

(43) 公開日 平成14年7月23日 (2002.7.23)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-ミ-ト* (参考)
A 2 3 B 4/044	5 0 1	A 2 3 B 4/06	5 0 1 B 4 B 0 1 8
4/06		A 2 3 L 1/272	4 B 0 4 2
A 2 3 L 1/272		1/325	A
1/325		A 2 3 B 4/04	5 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-1644 (P2001-1644)

(22) 出願日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(71) 出願人 593084225

山岡 金光

名古屋市天白区平針4丁目108番地

(72) 発明者 山岡 金光

愛知県名古屋市天白区平針4丁目108番地

(72) 発明者 今井 均

愛知県名古屋市昭和区広路本町1-1 御器所サンハイツ1007

(74) 代理人 100072453

弁理士 林 宏 (外1名)

Fターム(参考) 4B018 LB05 LE01 MB01 MB05 MC04

MF09 MF14

4B042 AC02 AD39 AE03 AG30 AH01

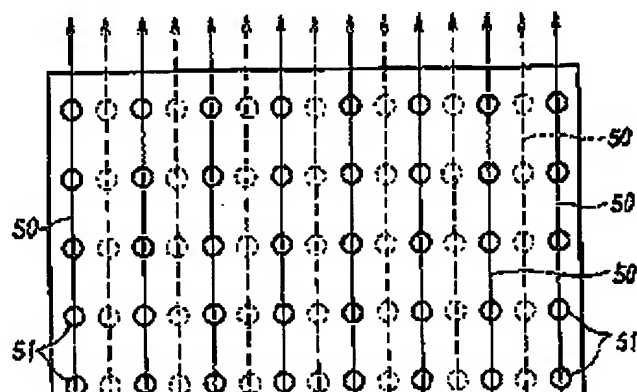
AK20 AP13 AP18

(54) 【発明の名称】 マグロの保存処理方法

(57) 【要約】

【課題】 実質的に生食用の状態を保持させながら、防腐、殺菌効果を付与し、 $-18^{\circ}\text{C}$ の冷凍温度においても十分にマグロ肉中の各成分の劣化や変性を抑え、流通のための冷凍輸送中の品質保持を可能にすると共に、解凍後は無処理マグロ肉と同様に色が変化するマグロの保存処理方法を提供する。

【解決手段】 煙材を燃やすことにより発生したCOガスを含むスモークを、処理対象の新鮮なマグロ肉Mに接触させてスモーク処理を行う。その処理は、並列配置した



(2)

特開2002-204650

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料を燃やすことにより発生したCOガスを  
含むスモークを、処理対象の新鮮なマグロ肉に接触させ  
てスモーク処理を行うに際し、

並列配置した多数のスモーク注入針をマグロ肉に刺入し  
て、該注入針から上記スモークの少量の気泡状噴出を間  
欠的に繰り返しながら、スモーク注入針を挿入または抜  
き出すことにより、マグロ肉内に離散的に上記スモーク  
の気泡を打ち込み、

それによって、マグロ肉中の残留CO濃度を、1500 10  
～2400μg/kgとし、

このように処理されたマグロ肉を-18℃近辺で冷凍保  
存する、ことを特徴とするマグロの保存処理方法。

【請求項2】 -18℃近辺での冷凍中の褐変抑止期間が  
2.5～3.5ヶ月であり、且つ、解凍後のスモーク処  
理マグロ肉のメト化が無処理マグロ肉のメト化とほぼ同  
様であることを特徴とする請求項1に記載のマグロの保  
存処理方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の方法において、  
スモークをスモーク注入針を通してマグロ肉中に打ち込  
むことを特徴とするマグロの保存処理方法。 20

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のマグ  
ロの保存処理方法において、

マグロ肉中の残留CO濃度の測定値を、一定量の沸騰し  
た水中においてピックアップガスを吹き込みながらマグ  
ロ肉を加熱することにより、該マグロ肉中のミオグロビ  
ンに配位したCOをはずし、ピックアップガス中に放散  
させ、それらのガスをテドラバックに収容し、該バッ  
グ中のガス濃度を検知管又はガスクロマトグラフで測  
定した値とする、ことを特徴とするマグロの保存処理方  
法。 30

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、刺身や寿司ネタと  
して使用する生食用マグロの適正な保存処理を行う方法  
に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 魚類肉の赤色色素は、ミオグロビン（M  
b）、ヘモグロビン（Hb）などのヘム鉄を含んだ色素  
が主である。マグロは代表的な赤身肉魚であり、マグロ 40

2

温度が高い程メト化の進行は早い。メト化を抑止するに  
は、現在の時点では-60℃以下の超低温冷凍保存か、  
CO処理加工又はpH調整法以外にはない。鮮紅色のO  
。Mbの状態のマグロは新鮮な感じがして好ましく、商  
品価値が高いが、褐色のメトミオグロビン（MetMb  
b）の生成したマグロは見た目も汚く、商品価値が無く  
なってしまう。

【0003】 褐変を防止し、肉色を保持するために、現  
在、刺身用マグロの冷凍には-60℃という超低温が採  
用されている。マグロ肉中の各成分の劣化や変性は、-  
18℃（家庭用冷蔵庫の冷凍室の温度）の冷凍で充分に  
抑えられるにもかかわらず、-60℃以下の超低温冷凍  
が採用されているのは、-18℃では冷凍中にメト化  
（褐変）が抑えられず、刺身としての商品価値がなくな  
るからである。但し、鮮度の低下とメト化とは必ずしも  
一致しない。なお、-60℃超低温冷凍設備は日本のみ  
で使用されており、諸外国には-60℃という冷凍設備  
そのものが一般的でないので、本質的に-60℃の冷凍  
マグロの使用や取り扱いができない。

【0004】 -60℃以下の超低温冷凍以外のメト化防  
止方法としては、COガス（化学的に合成されたCO1  
00%ガス）処理がある。しかし、このCO処理は、マ  
グロ肉の色を自然の色調でなく、過度に鮮やかなピンク  
系の色調（不自然に鮮やかな色）に変え、それによりマ  
グロ肉の分解によって引き起こされる色の変化を覆い隠  
し、低級品の品質の悪いマグロを高級品に見せかけ、消  
費者に鮮度に関して誤った印象を与える詐欺的加工を可  
能にするものである。このような詐欺的加工は、化学的  
に合成されたCO100%のガスによる処理で確実に達  
成されるものである。しかも、-18℃冷凍中は1～2  
年間は変色せず、数週間～半年位は鮮やかな色を保つ  
という特徴を有し、家庭用の冷蔵庫に保管すれば数ヶ月も  
変色せず、消費者が鮮度を見誤るという問題があった。  
マグロ肉の褐変を防止し、肉色を保持するための今ひと  
つの方法にpH調整がある。この方法もCOガス処理マ  
グロと同じように、pH調整によりメト化防止処理がな  
されたマグロの色調は長期間にわたって鮮やかな色調を  
保持し続け、自然の無処理マグロのように解凍後（生の  
状態で）1週間位で褐変することはないので、消費者が  
鮮度を見誤る恐れがある。

(3)

特開2002-204650

3

【0006】この本発明者らの提案に係る上記生食用マグロ肉のスモーク方法は、燃焼によりスモークを発生させ、これをフィルタに通して不要な臭いやタール分を濾過した後、それを生のマグロ肉に接触させることにより、スモーク処理を行うものである。しかるに、この方法では、マグロ肉の高効率な処理のために厚い切り身等を対象とする場合に、表層へのスモークの浸透は比較的速いが、スモークが内部にまで十分に浸透するには長時間を必要とし、その間にマグロ肉の鮮度が低下する。

【0007】本発明者は、マグロ肉中のCOガスの浸透深さと時間の関係について、鮮度のよい肉質のマグロを用いてマグロ肉外表面からスモークを接触により浸透させた場合、1時間で5mm、6時間で9.5mm、30時間で20mm、48時間で25mm浸透するという測定結果を得ている。即ち、厚さ50mmのマグロ肉の外表面（上下両面）にCOガスを接触させた場合、COガスが中心部まで完全に浸透するには48時間を要し、その間における鮮度低下とドリップ流出による味覚、食感の低下が避けられない。処理マグロ肉の温度は鮮度保持上低い方が望ましい（例えば1℃～3℃）が、低温程スモークの処理マグロ肉中への浸透速度は小さくなる。上記の浸透深さと時間の関係は、温度1℃～3℃で得られたものであるが、温度が更に高くなると浸透深さは更に大きくなる。鮮度がやや劣るとか肉質が悪い場合には、更に多くの時間を掛けないと中心部まで浸透しない。これは、前述したところの、生マグロに対して化学的に合成された100%COガスを接触させる場合についても同様である。なお、この場合のマグロは、キハダマグロ（yellowfin）である。

【0008】これを改善するために、本発明者らは特開平8-168337号公報において、一定間隔で並列配置した多数のスモーク注入針をマグロ肉に刺入して、マグロ肉内へのスモークの気泡状噴出を間欠的に繰り返しながらスモーク注入針を抜き出すことにより、マグロ肉内に3次的に均一に一定圧力、一定体積のスモーク気泡を打ち込み、これによりマグロ肉に保存処理を施す生食用マグロの高効率保存処理方法を既に提案している。

【0009】この方法による保存処理を施すと、生食用マグロ肉の長期保存に-60℃といった超低温冷凍を用いなくても、-18℃（家庭用冷蔵庫の冷凍室の温度）

4

ことなく、解凍後におけるスモーク処理マグロ肉のメト化を無処理マグロ肉のメト化とほぼ同様にして、無処理マグロと同様な色調の変化を起こし、結果的に、消費者が鮮度を見誤ることがないようにできることを確かめた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような知見に基づいてなされたもので、その発明の技術的課題は、-18℃近辺の設備費及びエネルギー量が少なくて済む冷凍温度においても十分にマグロ肉の各成分の劣化や変性を抑えることができ、従って、その温度での必要期間にわたる冷凍輸送中における品質保持を可能にすると共に、当該冷凍中のマグロ肉のメト化を防止し、また、解凍後は無処理マグロ肉の色の経時変化と同様にマグロ肉の色が変化し、過度の保存処理によって消費者が鮮度等を見誤ることのないマグロの保存処理方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明のマグロの保存処理方法は、燃料を燃やすことにより発生したCOガスを含むスモークを、処理対象の新鮮なマグロ肉に接触させてスモーク処理を行うに際し、並列配置した多数のスモーク注入針をマグロ肉に刺入して、該注入針から上記スモークの少量の気泡状噴出を間欠的に繰り返しながら、スモーク注入針を挿入または抜き出すことにより、マグロ肉内に離散的に上記スモークの気泡を打ち込み、それによって、マグロ肉中の残留CO濃度を1500～2400μg/kg（後述する熊沢法による測定値）とし、このように処理されたマグロ肉を-18℃近辺で冷凍保存することを特徴とし、それによって家庭用冷蔵庫で長期間に亘り冷凍保存可能にするものである。

【0012】上記マグロの保存処理方法においては、スモークをスモーク注入針を通してマグロ肉中に打ち込むのが、鮮度が低下しない短時間のうちにスモーク処理するために極めて有効である。また、上記マグロ肉中における残留CO濃度の測定値は、一定量の沸騰した水中においてピックアップガスを吹き込みながらマグロ肉を加熱することにより、該マグロ肉中のミオグロビン（Mb）に配位したCOをはずし、ピックアップガス中に放

(4)

特開2002-204650

5

る設備費及びエネルギー量は、明らかに、 $-60^{\circ}\text{C}$ における超冷凍・貯蔵に要する設備費及びエネルギー量よりはるかに少ないということであり、そのため、上記方法によれば流通のための経費を著しく低減することができる。しかも、このようなスモーク処理によって、解体したマグロ肉を $-18^{\circ}\text{C}$ で冷凍可能にすると、可食部分のみの冷凍・貯蔵・輸送で済み、この可食部分は平均すると35%程度であるため、 $-60^{\circ}\text{C}$ の超低温冷凍及び鮮魚の航空便輸送の場合に比して、約65%のゴミ（焼却処分）の冷凍・貯蔵・輸送を排除することが可能となり、かかる点の経済性及び地球環境の保全（フロン及び $\text{CO}_2$ の排出抑制）においても極めて有利になる。

【0014】このような本発明のマグロの保存処理方法は、マグロ肉に対し、実質的に生の状態を保持させながらも、スモークの利用により防腐、殺菌効果を付与し、冷凍温度においても十分にマグロ肉中の各成分の劣化や変性を抑えることができ、流通のための冷凍輸送中の品質保持を可能にするものである。さらに、本発明の方法では、 $\text{CO}$ を含むスモークの必要量を注入針でマグロ肉に打ち込むことにより、気泡内のスモーク量と $\text{CO}$ 濃度、並びに無処理マグロ肉中の残留 $\text{CO}$ 濃度（バックグラウンド値）との関係から得られる残留 $\text{CO}$ 濃度を1500～2400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ とするが、このようなスモーク注入針により残留 $\text{CO}$ 濃度を調整するスモーク処理は、マグロ肉の鮮度を損なうことなく短時間にマグロ肉の内部深くまでスモーク処理するために極めて有効なものである。

【0015】しかも、マグロ肉の肉厚に拘わらず（フィレでもロインでも）、残留 $\text{CO}$ 濃度を短時間で均一にすることができ、また残留 $\text{CO}$ 濃度を調整することにより、解凍後のメト化が起こる期間を7日間とか9日間のように自由に調整でき、これらによって、均一な残留 $\text{CO}$ 濃度で品質の優れたマグロ肉の保存処理を行うことが可能になる。スモークガスがマグロ肉中に浸透拡散する時間と深さの関係は、前記段落番号0007において述べた如く単純な曲線関係ではない。このマグロ肉中に1500～2400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ というような濃度になるように、スモーク中に含まれる $\text{CO}$ ガスを正確に均等に肉中に配位させることは、ニードルパンチャー以外に達成することはできない。

5

圧洗浄水が供給される出気筒8と、該出気筒から排出された気体が導かれる気液分離筒9と、該気液分離筒9で分離されたスモークを移送するダイヤフラムポンプ10と、該ダイヤフラムポンプ10に接続されたスモーク濾過装置（脱臭塔）11と、これらの機器の動作を制御し、木材チップの移送速度や加熱手段の加熱温度やスモークの発生流量やスモーク中の $\text{CO}$ 濃度を制御可能な制御手段（図示せず）からなる。

【0017】上記スクリュウ式移送手段6は、上記ホッパー5の出口に接続される円筒状のシリンダー15と、該シリンダー15内に設けられその軸方向に沿って伸びるスクリュウ軸17に取り付けられた螺旋状のスクリュウ16と、該シリンダー15の外に設けられシリンダー15を貫通して上記スクリュウ軸17に連結し上記スクリュウ16を駆動するスクリュウモータ18とを有し、スクリュウ16を回転させることによりシリンダー15内の木材チップを移送する。上記加熱手段7は、上記シリンダー15を構成する円筒の一部を両端が閉じられ中央に径方向隔壁20aを有する大径円筒20で覆い、該シリンダー15を構成する円筒の一部と大径円筒20との間に形成された隔壁20aにより仕切られた2室21a、21bのそれぞれに第1ヒータ22及び第2ヒータ23を配置し、該第1ヒータ22及び第2ヒータ23で上記シリンダー15を構成する円筒の一部を加熱することにより、シリンダー15内を移送される木材チップを加熱し、スモークを発生させる。

【0018】上記加熱手段7は、第1ヒータ22及び第2ヒータ23による二段に分かれており、前段の第1ヒータ22による加熱は、低温加熱（予熱）用であり、木材チップの熱分解直前温度まで加熱するためのものである。後段の第2ヒータ23による加熱は、ごく少量の酸素の存在下で熱分解を行い、スモークを発生させる。上記加熱手段7は、二段に分かれて加熱するので、原材料の含水率が異なってもスモーク成分が安定する。上記シリンダー15の上記加熱手段7より後方部分には、上記出気筒8が設けられ、上記スクリュウ16は該出気筒8内まで延出しており、該出気筒8には木材チップが上記加熱手段7により加熱されて生じた気体、液体、固体の混合物が移送されると共に、該出気筒8に貯水槽70からの水が、ポンプ71、配管72及び開閉弁73、74

(5)

特開2002-204650

7

気体、液体、固体の混合物は、該出気筒8内で気体、液体、固体が分離され、気体は途中で開閉弁75を介して高圧洗浄水がスプレーされる排気管81を通して気液分離筒9へ導かれ、固体と液体は排炭受皿83に洗浄水と共に連続的に落下し、該排炭受皿83でオーバーフローして金網84上に落ち、水は貯水槽70へ導かれ、固体は排炭槽85へ導かれる。貯水槽70の水は高圧洗浄水として循環使用されるが、貯水槽70には必要に応じ給給水が給給される。排炭の状態を該スモーク発生機構1の状態を間接的に把握でき、例えば、排炭の焼結粒が大きいときはタール分の多い木材であり、ガス発生が不安定になりやすい。このときには燐材に初炭、活性炭等を混ぜることもある。

【0020】上記ダイヤフラムポンプ10は、気液分離筒9に取付けられた圧力検知手段を有する圧力維持手段92に連結されており、気液分離筒9で分離したスモークを一定圧力のもとで移送している。スモーク中の空気の混合割合は、圧力維持手段92における圧力設定で比較的正確になされる。排気管81内の圧力を負圧に設定するとホッパー5より空気を吸引し、スモークは蓄積される。排気管81内の圧力を正圧に設定するとホッパー5からの空気の混入は少なくなるが、高圧に設定しすぎると発生したスモークがホッパー5に逆流する。

【0021】該スモーク発生機構1は外部加熱方式で、その制御は完全に電気的に行われるが、スモーク発生装置は熱源の容量で決定される。該スモーク発生機構1は、スモーク発生流量が4～6 L/minの範囲であり、一気に大量のスモークを発生させることは困難であるが、一気に大量のスモークを必要とする場合には、事前に生成したスモークをバック等の貯留部に溜めた上でスモーク処理に使用する。上述のように、該スモーク発生機構1は、スモークの発生流量を調節できるという特徴を有するが、さらにスモーク中のCO濃度も調整可能であるという特徴を有する。具体的には、スモーク中のCO濃度の調整は、ヒーター温度の制御とスクリュウの送り速度の調整で達成される。したがって、好みのCO濃度のスモークが定常的且つ安定的に確実に生成される。

【0022】上記スモーク発生機構1に用いる燐材としては、一般に燐処理のために用いられている各種燐材のものを用いることができ、例えば、かし、なら、ふ

8

【0024】このようにして得られたスモークを処理対象のマグロ肉に接触させてスモーク処理を行うが、その処理に際しては、以下に説明するように、スモーク注入針を用いてマグロ肉内にスモークの気泡を3次元的に均一に分散させる。まず、上記スモーク通過装置11の出口側には、パイプを介してバキュームポンプ等の吸引装置を接続し、それによって引き出したスモークを次の燐処理工程において生食用マグロ肉に接触させるために用いる。燐処理工程では非常に短時間に処理を完了するので、特に冷却したスモークを用いる必要はない。

【0025】また、上記吸引装置で引き出したスモークをビニール袋等の気嚢、あるいは適宜容器に収容し、それを必要があれば冷蔵装置に保管し冷却しておき、この気嚢または容器を、燐処理工程においてスモーク打込機のスモーク供給口に接続し、それに収容した冷却スモークを生食用マグロ肉に接触させることもできる。

【0026】燐処理工程においては、過去の実験例から、常圧、加圧等、何れの場合にもマグロ肉に対する初期の1時間当りのスモーク浸透度が4 mm以上あることに着目し、図2及び図3に示すようなスモーク打込機3により、上記浸透度を考慮したほぼ一定の間隔（例えば、数mm間隔）で並列配置した多数のスモーク注入針32を該マグロ肉Mに刺入して、その先端から上記スモークを一定圧力、一定体積で気泡状に噴出させ、スモーク注入針32を挿入しながら、あるいは抜き出しながら、数mm置きにその噴出を間欠的に繰り返して、一定間隔に一定量のスモークを打ち込むことにより、スモークの少量の気泡をマグロ肉内に離散的に打ち込み、それをマグロ肉Mに対して内部から万遍なく浸透、拡散させる。

【0027】気泡内のスモーク量は、スモーク中のCO濃度及び無処理マグロ肉中のCO濃度のバックグラウンド値との関係から、最終的な残留CO量が1500～2400 μg/kgの範囲内に収まるように設定される。この範囲は、鮮度のよいマグロ肉について、-18℃近辺での冷凍中の褐変抑止期間が2.5～3.5ヶ月となり、且つ、解凍後のスモーク処理マグロ肉のメト化が無処理マグロ肉のメト化とほぼ同様になる範囲として、本発明者が実験的及び経験的に確認したものである。スモークとして打ち込むCOの量は、スモーク中のCO濃度

(6)

特開2002-204650

9

10

度が高くなるほど褐変抑制効果は大きい。そのため、  
-18℃で保持されるマグロ内の褐変抑制期間はスモーク  
ガス中のCO濃度及びスモーク処理時間の増加とともに  
長くなる。但し、残留CO濃度が高すぎると、処理した  
マグロが不自然な鮮紅色を呈するとともに、解凍後鮮や  
かな赤い色が長時間保たれる（褐変は起こらない）とい  
う不都合を生じるので、冷凍マグロの流通を考慮に入  
れ、-18℃冷凍中の褐変抑制期間が2.5～3.5ヶ月\*

\* 月になるように残留CO濃度を設定する必要がある。

【0029】上記本スモーク処理に伴う、防腐、殺菌、  
風味向上等の効果の付与は、スモーク中のCO以外の微  
量成分によって初めて可能である。該スモークに含まれ  
る有機化合物は約200種類に及ぶが、主な有機化合物  
を表1に示す。

【0030】

【表1】

酸 脂肪酸 飽和酸	$\text{HCOOH}$ $\text{CH}_3\text{COOH}$
脂肪族アルデヒド ホルムアルデヒド アセトアルデヒド	$\text{HCHO}$ $\text{CH}_3\text{CHO}$
環状アルデヒド フルフロール メチルフルフロール	$\text{C}_6\text{H}_8\text{OCHO}$ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_7\text{OCHO}$
芳香族アルデヒド ワニリン シリンギックアルデヒド	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{CHO}$ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{CHO}$
脂肪族ケトン アセトン メチルエチルケトン	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
環状化合物ケトン メチルアルコール エチルアルコール	$\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
1価フェノール フェノール クレゾール キシレノール アニノール チモール	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$ $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$
2価フェノール ピロカテキシン グワヤコール エチルグワヤコール プロピルグワヤコール オイゲノール	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$
3価フェノール ピロガロール モノメチルエーテル ジメチルエーテル ペラトロール	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$
塩基 メチルアミン エチルアミン	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
炭化水素 3,4-ベンズピレン	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$

(7)

特開2002-204650

11

入する場合に、その気泡をスモーク供給管33に着脱可能として、スモークがなくなったときに逐次交換し、スモークをスモーク注入針32に供給することができる。このスモークは、必要に応じて、スモーク供給管33に設けた加圧装置で2～10 kg/cm<sup>2</sup>程度に加圧して供給することができる。

【0033】上記各注入針支持体31には、図2に示すように、一つの気泡状のスモークを送出するに必要な容量を持った気室35の多数を各スモーク注入針32に対応させて列設してなる可動バルブ34を、図示を省略した駆動装置により矢印方向に往復動自在に設けている。この可動バルブ34における各気室35には、該可動バルブ34の移動によりスモーク供給管33に連通する分配器36からの個別流路37と通断される供給通孔38、及び可動バルブ34の移動によりスモーク注入針32に連通した注入流路39と通断される注入通孔40を設けている。上記個別流路37と供給通孔38とは、可動バルブ34が一方の移動端（左端）にあるときに連通し、他方の移動端にあるときに、図2に示しているように、非連通となるものであり、また、スモーク注入針32に連通する注入流路39と注入通孔40とは、可動バルブ34が一方の移動端にあって上記個別流路37と供給通孔38とが連通するときに非連通となり、逆に、図2に示しているように、個別流路37と供給通孔38とが非連通となったときに連通するものである。

【0034】さらに、上記スモーク打込機3には、図示しない駆動装置によってその打込機本体30を昇降させる駆動部材41を連結している。この駆動部材41は、その下動によりスモーク注入針32を一旦マグロ肉Mに深く刺入した後、間欠的に、すなわち、マグロ肉に刺入したスモーク注入針32の先端からスモークの少量を気泡状に噴出させるごとに、スモーク注入針32をマグロ肉Mから引き抜く方向に一定の距離（例えば、5 mm）だけ駆動されるものであり、その結果、図4に示すように、マグロ肉M内におけるスモーク注入針32の通過跡50には、スモークの気泡51が注入針32の配列面（水平面）内及びマグロ肉の厚さ方向にもほぼ均等に分散した状態に打ち込まれる。なお、スモークの打ち込みは、マグロ肉内にスモーク注入針32を刺入する段階で行っても良い。

12

給通孔38とが連通し、各気室35に加圧したスモークが充填される。

【0036】また、上記スモーク注入針32をマグロ肉内に刺入するときに、それが湾曲したり折れ曲がるのを抑制するため、上記打込機本体30には、各スモーク注入針32を挿通するガイド穴44を持った針ガイド43を設けている。この針ガイド43は、昇降腕45により打込機本体30に保持されて昇降駆動を制御され、駆動部材41によりスモーク注入針32が下降を開始する際には、図2に示すように注入針32の先端に近い位置にあり、該針ガイド43が駆動部材41と共に下動してマグロ肉Mに接触したときからは、その位置に停止した状態に保持され、スモーク注入針32がマグロ肉Mから引き抜かれるときには、マグロ肉表面を押えてスモーク注入針32と共にマグロ肉が持ち上げられるのを抑止し、スモーク注入針32の先端に近い部分が針ガイド43のガイド穴44に達した後は、スモーク注入針32と共に上動せしめられるものである。

【0037】マグロ肉に対するスモークの打ち込みを自動化するためには、駆動部材41の昇降と同期するコンベヤによってマグロ肉Mを間欠的に移送しながら、該マグロ肉へのスモークの打ち込みを行うことになるが、上記打込機本体30を固定状態に保ち、マグロ肉の載置台を昇降させて、上記駆動部材41によるマグロ肉Mへのスモーク注入針32の刺入と相対的に同様の動作を行わせることができる。

【0038】マグロ肉内に一定間隔で打ち込まれたスモークの気泡は、マグロ肉内でその周囲に拡散するので、スモーク注入針32の縦横の間隔及び駆動部材41による気泡の打ち込み間隔の適切な設定により、20分～2時間、望ましくは30分～1時間でそれをマグロ肉全体に浸透させることができる。逆に、上記スモーク注入針32の間隔及び駆動部材41の移動時における気泡の噴出間隔によって決まる気泡間の間隔は、離散的に打ち込んだスモークの気泡が、20分～2時間、望ましくは30分～1時間の間にマグロ肉全体に浸透するような間隔に設定する必要がある。なお、本スモーク打込機におけるスモーク注入針の直径は殆ど1 mm以内を使用するので、マグロ肉に注入針の痕跡は残らない。

【0039】冷凍マグロの流通を考慮に入れると - 1



(8)

特開2002-204650

13

内の残留CO濃度は、スモーク処理したマグロ肉がこの無処理マグロ肉と同様の12日以内に褐変するという限度でもあり、このことも現実的に確かめている。

【0040】以上をまとめると、次の通りである。

①、-18℃冷凍中の褐変抑止期間は、少なくとも2.5ヶ月が必要である。この条件を満たすために、残留CO濃度には1500μg/kgという下限値が存在する。

②、スモーク処理マグロ肉が過度に鮮やかでなく、自然のマグロ肉の色と変わらないことが必要で、この条件を

満たすために、残留CO濃度には2400μg/kgという上限値が存在する。

③、解凍後のスモーク処理マグロ肉の色の経時変化が、無処理マグロ肉の色の経時変化と同様であり、そのため12日以内にメト化して褐変する必要がある。上記②における2400μg/kgという残留CO濃度の上限値は、この条件を満たすためにも必要なものである。

【0041】上記スモーク処理が終了した後のマグロ肉は、-18℃近辺での通常の冷凍保存をしながら消費地に輸送されるが、長期間にわたる流通のための冷凍輸送中の品質保持と冷凍中の褐変抑止期間のマグロ肉のメト化防止を、-60℃といった高価な超低温冷凍設備でなく、-18℃程度の安価な冷凍設備で達成できるので、省エネルギーになると共に経済的である。なお、-60℃の超低温冷凍設備は、アメリカ、ヨーロッパ等日本以外の国々には現在設置されていない。-60℃の超低温冷凍輸送は日本独特のシステムであり、アメリカやヨーロッパ諸国やその他の国々では利用できない。本発明により-18℃の冷凍輸送が可能になれば、世界中で該冷凍輸送システムが利用できる。

【0042】上記マグロの保存処理方法においては、必要に応じてマグロ肉中の残留CO濃度を測定する必要がある。その測定法は、日本では厚生省のA法に限られているが、以下においては、当該A法が必ずしも適切な測定法でなく、図5によって説明する熊沢法によるべきであることについて説明する。また、この明細書における残留CO濃度は、全て熊沢法によって測定される値を示している。

【0043】上記A法では、まず、試料の300gに2倍量の水を加え、ホモジナイザーを用いて氷冷下で1分

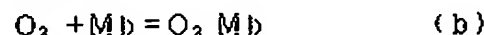
14

方法は、ガスタイトシリンジに清浄空気1.5mlをとり、鮮魚包装用真空パック内に注入し、そのまま直ちに1.0mlの気体を採取し、ガスクロマトグラフィーによるCOの定量を行うものである。

【0044】次に、上記A法とB法の測定原理を対比し、A法が有する問題点について説明する。マグロ肉中の還元型Mbに対するCOの親和力は、O<sub>2</sub>の親和力よりもはるかに大きく、O<sub>2</sub>の配位が著しく抑えられる。そのため、COがO<sub>2</sub>を配位するオキシミオグロビン(O<sub>2</sub>Mb)の量を少なくし、それにより生成する褐色のメトミオグロビン(MetMb)の量を少なくする。即ち、COをMbにあらかじめ配位しておけば、見かけ上の褐変を抑制することができる。COのマグロ肉中のMbへの配位反応は、



で表わされ、この配位反応の平衡定数(安定度定数)は、温度が高いほど小さい。また、O<sub>2</sub>とMbの同様な配位反応、



の平衡定数よりも100倍以上大きい。

【0045】そのため、マグロ肉中に一旦生成したCOMbは、マグロ肉がCOを殆ど含まない空気と接触すると、上記反応(a)は左に進み、COを空気中に放散する。この事実が、後述する測定例において、A法による残留CO濃度の測定値に14倍以上のばらつきがある主因と考えられる。一方、B法の測定原理は、マグロ肉中に一旦生成したCOMbは、COを殆ど含まない空気と接触すると、上記反応(a)が左に進み、COを空気中に放散する、という事実を利用したものであり、A法による残留CO濃度の致命的測定誤差の主因を利用したものである。いわば、B法はA法の欠陥を暗に認めたものであり、両者は自己矛盾する方法である。

【0046】また、従来より、A法による残留CO濃度の測定は、厚生省指定の検査機関ごとに測定値に偏りがあること、測定値の誤差が大きく、再現性に問題があることが指摘されている。そこで、同一試料(スモーク処理したためばちマグロ)から12の均一検体を作成し、その内の3検体(A, B, C)を、日時を変えて厚生省指定の3検査機関(X, Y, Z)に送り、A法による残留CO濃度の測定を依頼した。これらの9検体の残留CO



(9)

特開2002-204650

15

で測定するものである。

【0048】この態訳法を図5によって更に具体的に説明する。

(1) 容積1リットルのフラスコ61中の水をヒーター60で沸騰させる。蒸発する水蒸気はフラスコに接続した凝縮器62で凝縮させ、凝縮水はフラスコ61に戻る。凝縮器62の内側には、必要に応じて加熱面積を広くするためのガラス球63を充填する。

(2) 所定量（例えば100g）のマグロ肉65を試料投入口64からフラスコ61の沸騰水中に素早く投入する。この際、マグロ肉は配位したCOが放散しやすいように細かく切る。

【0049】(3) 窒素ボンベからピックアップガスとして窒素ガスを、ステンレス細管66を通して一定流量（例えば1cm<sup>3</sup>/s）で沸騰水中に吹き込む。それによりマグロ肉65からはずれたCOの気相中への放散とガス回収用のテドラーバッグ67への移動を容易にする。

(4) ピックアップガスの窒素で希釈された放散COの全量を集めるために、マグロ肉が沸騰水中に投入された\*20

16

\*瞬間から、フラスコ61からガス回収用のテドラーバッグ67までの空間は閉鎖系に保たれる。投入するマグロ肉が100gのとき、ピックアップガスの流量が1cm<sup>3</sup>/sに保たれれば、通常、テドラーバッグの容積は2リットルで十分である。なお、図示したようにコック68を介して複数のテドラーバッグ67を接続しておき、フラスコ61をコック68により常に一つのテドラーバッグ67に接続し、一つのバッグがピックアップガスで満たされたときにはコック68の操作により他のテドラーバッグ67に切り替え、これをCOが検出されなくなるまで繰り返すのが望ましい。

(5) テドラーバッグ67中のCO濃度は検知管またはガスクロマトグラフィーで測定する。

【0050】上述した3検査機関及び態訳法による測定の結果を、マグロ1kg当たりに含まれるCO重量として、表2に示す。同表中の“/”の前の値は0日目、後の値は2日目の濃度である。

【0051】

【表2】

検査機関	検体A	検体B	検体C
X	75/120	1100/980	1000/940
Y	270/280	350/420	600/540
Z	640/470	571/507	352/364
富山大学（態訳法）	検1490/1310 G1430/1180	検1480/1240 G1470/1220	検1220/1040 G1200/1050

数値の単位：〔μg/kg〕

検：検知管によるCO濃度測定

G：ガスクロマトグラフィーによるCO濃度測定

【0052】表2によれば、A法に基づいた3検査機関の測定値は、最低75μg/kgから最高1100μg/kgまで、14倍以上の大きなばらつきがある。この

ものである。

【0053】また、上記A法については、次のような誤差発生要因を指摘することができる。まず、A法は、ホモジナイザーを用いて試料液を作成する段階において、試料液中にCOの全てが閉じこめられることが前提であるが、このときマグロ肉中に配位したCOが気相中に放

(10)

特開2002-204650

17

Oが溶液相に残るという問題もある。

【0054】このような諸原因に起因して測定値に大きなばらつきがあって、再現性のないA法に基づく測定によりマグロ肉の残留CO濃度を求めることは、CO濃度を特定する本発明において適切であるとは言えず、そのため、本発明におけるCO濃度は、前記熊沢法による測定値を用いている。

【0055】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明の方法によれば、実質的に生の状態を保持させながら、防腐、殺菌効果を付与し、 $-18^{\circ}\text{C}$ の冷凍温度においても十分にマグロ肉中の各成分の劣化や変性を抑えることができ、長期間にわたる流通のための冷凍輸送中の品質保持を可能にすると共に、冷凍中の褐変抑止期間はマグロ肉のメト化を防止し、解凍後は無処理マグロ肉の色の経時変化と同様にマグロ肉の色が変化するときの、マグロの保存処理方法を得ることができる。

\*

18

\*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法において所期の成分のスモークを発生させるために用いるスモーク発生機構を示す図である。

【図2】本発明の実施に用いるスモーク打込機の構成を示す断面図である。

【図3】同スモーク打込機におけるスモーク注入針の配列状態を示す下面図である。

【図4】スモーク注入針によるマグロ肉内へのスモークの気泡の打ち込みの態様を示す説明図である。

【図5】マグロ肉中の残留CO濃度を熊沢法によって測定する装置の概要を示す構成図である。

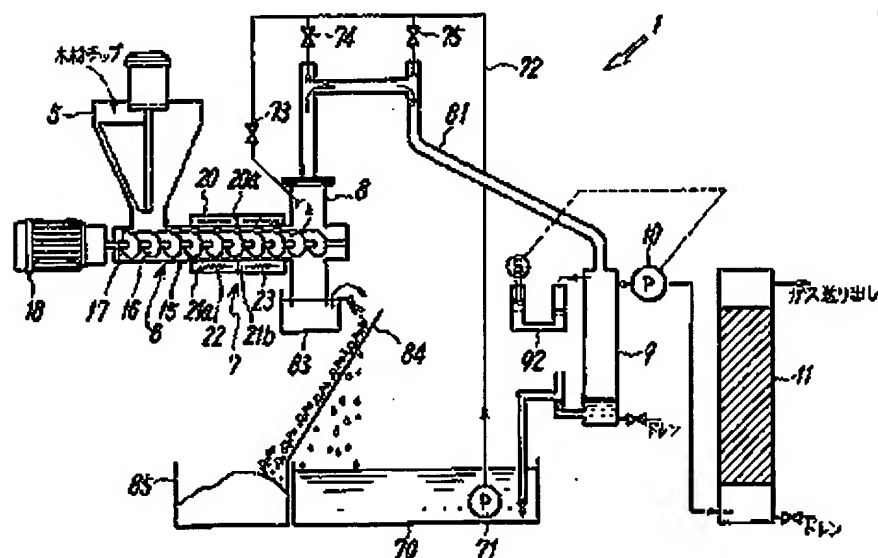
【符号の説明】

M マグロ肉

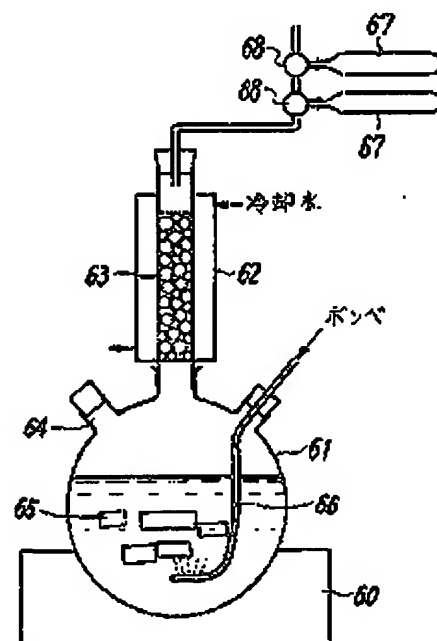
50 スモーク注入針32の通過路

51 気泡

【図1】



【図5】

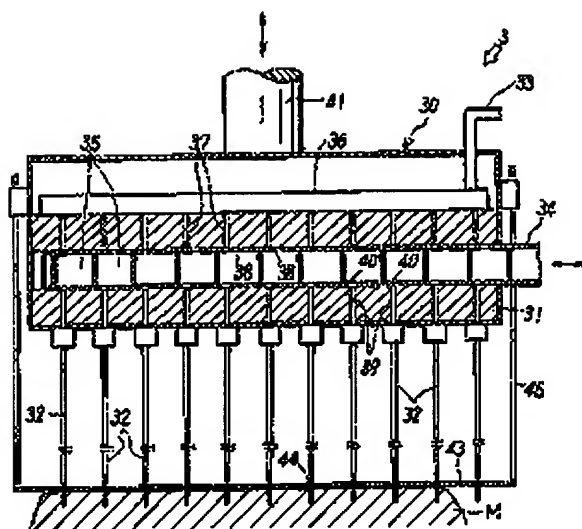


【図3】

(11)

特開2002-204650

【図2】



【図4】

